

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 50[1975]-65592

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company,
Custom Division, P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-43338

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 50[1975]-65592

Int. Cl.²:

C 08 F 216/36
C 08 F 4/06
C 08 F 4/42
(C 08 F 216/36
C 08 F 212/08
C 08 F 220/18)

Japanese Cl.:

26(3)C9
26(3)A103
26(3)A271
26(3)A274.23

Application No.:

Sho 48[1973]-114508

Application Date:

October 12, 1973

Publication Date:

June 3, 1975

(Total of 2 pages)

Examination Request:

Not requested

NEW POLYMERIZATION METHOD FOR PHOTOLYTIC RESIN

Inventor:

Masaru Ibonai
266 Inume-cho,
Hachioji-shi, Tokyo-to

Applicant:

Naimasaru Ibo
266 Inume-cho,
Hachioji-shi, Tokyo-to

[There are no amendments to this patent.]

Claim

A polymerization method for increasing the amount of copolymerization of α,β -unsaturated ketones characterized by the fact that, during the polymerization of a photolytic resin containing α,β -unsaturated ketones, one or more metal halides and organometallic halides is added.

Detailed explanation of the invention

α,β -Unsaturated ketones, especially benzalacetone, benzalacetophenone and their 1,2-substituted compounds do not undergo polymerization by themselves during radical polymerization. Also, they do not copolymerize with methyl methacrylate, acrylonitrile, vinyl acetate and other monomers. Styrene and other monomers do copolymerize with these unsaturated ketones. Therefore, if these unsaturated ketones are added during the polymerization process of the styrene, copolymerization occurs and a photolytic resin can be easily obtained.

When the copolymerization of benzalacetone or other unsaturated ketones with styrene is carried out, the amount of copolymerization of benzalacetone will be small. Even if a large

amount of benzalacetone is charged for use, the benzalacetone unit in the copolymer obtained is in a small quantity. Therefore, there is a drawback in which the photolytic characteristics of the copolymer are small. In order to increase the benzalacetone unit in the copolymer, if the amount of benzalacetone is increased in charging, it will function as a chain transfer agent. The molecular weight of the copolymer will decrease and its practicality will disappear.

To improve this point, the present invention is a method for the introduction of a relatively large amount of benzalacetone units into the copolymer even if a small amount of benzalacetone is added during charging. A resin with excellent photolytic characteristics can be manufactured.

Furthermore, according to the present invention, it is possible to copolymerize with methyl acrylate, acrylonitrile or other monomers which ordinarily do not copolymerize with benzalacetone. Photolytic characteristics are imparted to these copolymers.

The method for the efficient copolymerization of benzalacetone of the present invention is a method for the addition of one of metal halides and organometallic halides or a mixture of these in a small quantity during ordinary radical polymerization. As the halides, halides of zinc, aluminum, titanium, tin, antimony, and metals of Groups II-VII can be used. As the organometallic compounds, for example $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)AlCl_2$, and other compounds with structures obtained by the substitution of part of chlorine of the chlorides mentioned previously by an alkyl group or an aryl group can be used.

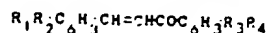
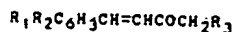
As the method for the addition of these chlorides for polymerization in addition to the ordinary radical polymerization method using an initiator, it can also be used in thermal polymerization or other polymerizations using no initiators.

Application Example 1

To 100 mL of a diethyl ether-benzene (1:1) mixed solvent, 80 mL of styrene, 10 mL of benzalacetone, 0.5 mL of tin tetrachloride, and 0.4 g of azobisisobutyronitrile were added. After enclosure, it was copolymerized at 70°C. After the completion of the polymerization, methanol was added to precipitate the copolymer, which was removed. The unreacted monomers and tin tetrachloride were removed by this methanol treatment.

The above description is for benzalacetone as an example of α,β -unsaturated ketones. However, the same reaction can be carried out using benzalacetophenone instead of benzalacetone, and its monosubstituted compounds or disubstituted compounds, as well as monosubstituted and disubstituted compounds of benzalacetone.

These mono- and disubstituted compounds are the compounds having the following structures. They are the compounds in which one or two groups of R_1 - R_4 are substituted by various groups



where R_1 , R_2 , R_3 and R_4 are hydrogen or substituent groups, and C_6H_5 is a benzene substituent body.

Application Example 2

In 100 mL of benzene, 60 mL of methyl methacrylate, 8 mL of benzalacetophenone, 0.4 mL of tin tetrachloride, and 0.4 g of azobisisobutyronitrile were added. After enclosure, copolymerization was carried out at 70°C. After the completion of polymerization, the copolymer was precipitated.

It was found that the copolymer obtained by this method contained 15% of the benzalacetophenone unit. If polymerization was carried out without the addition of the tin tetrachloride during charging, the benzalacetophenone was not copolymerized at all.

The benzalacetone unit in the copolymer obtained in Application Example 1 was 12%. Twice the benzalacetone was copolymerized in comparison to about 6% for the benzalacetone unit content for the copolymer obtained without the addition of tin tetrachloride in charging.

It is well known that, if benzalacetone and benzalacetophenone are copolymerized, photolysis will occur in these units. If the contents of these unsaturated ketones are increased, photolytic characteristics will be better. Furthermore, if the molecular weight of the resin after photolysis is small, extremely good results can be rendered even in the subsequent treatment, such as biological decomposition, thermal decomposition, etc. When these resins with high contents

of unsaturated ketones are blended with other resins, there is an advantage in which photolytic characteristics are imparted to these blends.



特 許 願

昭和48年10月11日

特許庁長官 斎藤 実 殿

1. 発明の名称 光分解性樹脂の新重合法

2. 発明者 (特許出願人に同じ)

氏名

氏名

3. 特許出願人

氏名 伊保 西 賢 住 所 東京都大田区大目町266番地

氏名 伊保 西 賢 氏 印

4. 添付書類目録

- | | | |
|-----|------|-----|
| (1) | 明細書 | 1 通 |
| (2) | 図面 | 1 通 |
| (3) | 願書副本 | 1 通 |

明 細 書

1. 発明の名称 光分解性樹脂の新重合法

2. 特許請求の範囲

α, β -不飽和ケトンを含む光分解性樹脂を重合するとき、金属ハロゲン化物および有機金属ハロゲン化物の1種または数種を添加することを特徴とする α, β -不飽和ケトンの共重合量を増加させる重合方法。

3. 発明の詳細な説明

α, β -不飽和ケトン、とくにベンザルアセトン、ベンザルアセトフェノンおよびその1,2置換体は、ラジカル重合において、単独重合しない。またメタクリル酸メチル、アクリロニトリル、および酢酸ビニルなどのモノマーとも共重合しない。スチレンなどのモノマーはこれらの不飽和ケトンと共重合する。このためスチレンの重合環境にこれらの不飽和ケトンを追加すれば、共重合し、光分解性樹脂が容易に得られる。

ベンザルアセトンなどの不飽和ケトンとスチレンの共重合を行なわせると、ベンザルアセトン

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-65592

④公開日 昭50.(1975) 6. 3

②特願昭 48-114508

②出願日 昭48.(1973) 10. 12

審査請求 未請求 (全2頁)

庁内整理番号 7215 45

7442 45 7215 45

7215 45

⑤日本分類

26B/C9

26B/A103

26B/A271

26B/A274.23

⑥Int.Cl?

C08F216/36

C08F 4/06

C08F 4/42

(C08F216/36

C08F212/08

C08F220/18)

の共重合量は小さく、多量のベンザルアセトンと仕込に用いても、得られた共重合体中のベンザルアセトンユニットは少量である。このため共重合体の光分解性が小さい欠点がある。共重合体中のベンザルアセトンユニットを多くするためには、仕込中のベンザルアセトンの量を多くすると、それが連鎖移動剤として働いて、共重合体の分子量を低下させ、実用性がなくなる。

本発明はこの点を改善し、仕込中に少量のベンザルアセトンを追加した場合においても、共重合体中に比較的多量のベンザルアセトンユニットを導入する方法であり、光分解性の秀れた樹脂を製造することができる。

さらに本発明によれば、アクリル酸メチル、アクリロニトリルなどベンザルアセトンと通常では共重合しないモノマーと共重合させることが可能になり、これらの共重合体に光分解性を与える。

本発明のベンザルアセトンなどを効率的に共重合させる方法は通常のラジカル共重合に、少量の金属ハロゲン化物および有機金属ハロゲン化物の

1つまたは数種の混合物を添加する方法である。
これらの塩化物としては亜鉛、アルミニウム、チタン、スズ、アンチモンなどⅡ族からⅤ族の金属の塩化物、および有機金属化合物として、たとえば、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl_2$ など上記塩化物の塩素の1部をアルキル基、アリル基で置換した構造の化合物を用いる。

これらの塩化物を添加して重合する方法としては開始剤を用いる通常のラジカル重合法のほか、開始剤を用いない熱重合などの重合にも用いられる。

実施例 1.

ジエチルエーテル-ベンゼン (1:1) 混合溶媒 100 ml 中にスチレン 80 ml、ベンザルアセトン 10 ml、四塩化スズ 0.5 ml、アゾビスイソブチロニトリル 0.4 gr を加え、密封したのち、70°C で共重合させる。重合終了後、メタノールを加えて共重合物を沈殿させ、取出す。未反応のモノマーおよび四塩化スズはこのメタノール処理によって除かれる。

フェノンユニットを15%含むことが認められるが、四塩化スズを加えない仕込みで重合すれば、ベンザルアセトフェノンは全く共重合しない。

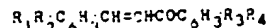
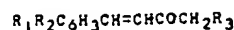
実施例 1 においても得られた共重合体中のベンザルアセトンユニットは12%であつて、四塩化スズを添加しない仕込みから得られた共重合体のベンザルアセトンユニット含量、約6%に較べ2倍のベンザルアセトンが共重合する。

ベンザルアセトン、ベンザルアセトフェノンを共重合すれば、これらのユニットにおいて光分解がおこることは、よく知られている。これらの不飽和ケトンの含量が多いほど光分解性は良好となる。さらに光分解後の樹形の分子量が小さくなり、その後の処理、たとえば生物分解、熱分解などにも極めて有効な結果を与える。これらの不飽和ケトン量の多い樹脂は他の樹脂とブレンドしたとき、そのブレンド体に光分解性を与えられる利点がある。

以上については、 α, β -不飽和ケトンの例と

してベンザルアセトンについて記述したが、ベンザルアセトンの代りにベンザルアセトフェノン、およびその1置換体、2置換体、ベンザルアセトンの1置換体、2置換体を用いても同様の反応を行なわせることができる。

この1,2置換体とは次のような構造をもつ化合物であつて、 $R_1 \sim R_4$ のうち1~2個を性種の基で置換した化合物である。



R_1, R_2, R_3, R_4 : H または置換基、 C_6H_3 : ベンゼン置換体を示す。

実施例 2.

ベンゼン 100 ml 中に、メタクリル酸メチル 60 ml、ベンザルアセトフェノン 8 ml、四塩化スズ 0.4 ml、アゾビスイソブチロニトリル 0.4 gr を加え、密封したのち、70°C で共重合を行なつた。重合終了後メタノールで共重合体を沈殿させる。この方法で得られた共重合体はベンザルアセト